

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

AURIGIN® SUMMARY PAGE

(11) Publication number: **04046981 B4**

(45) Publication Date: **31 . 07 . 92**

Application Publication No.: 59164344 A2

(43) Date of publication of application: **17 . 09 . '84**

(51) Int. Cl. 5C08J 9/40

(21) Application number: **58038474**

(22) Date of filing: **08 . 03 . 83**

(30) Priority: **08 . 03 . 83 JP 38474**

(71) Applicant: **SANWA KAKO KK**

(72) Inventor:  
**YOSHIDA IWAO**  
**YOSHIDA NORIO**  
**KAWASHIMA YASUO**

**(54) HYDROPHILIC OPEN-CELL FOAM AND  
PRODUCTION THEREOF**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To produce the titled foam having excellent hydrophilicity, water absorptivity, water retentivity, chemical resistance and mechanical strength, by depositing an acetalized modified PVA on the surface of an open-cell foam and incorporating it in the voids of the foam.

**CONSTITUTION:** An unsaturated carboxylic acid such as maleic acid or its derivative and vinyl acetate are copolymerized, and the resulting copolymer is saponified to obtain a modified PVA having a degree of

saponification of 50mol% or above. An acid such as sulfuric acid and an aldehyde such as formaldehyde are added to an aq. soln. of said modified PVA. An open-cell foam (e.g. polyurethane) having an expansion ratio of 5W70 and an open cell rate of 70% or below is immersed in said aq. soln. and a pressing-relaxing operation is repeated to impregnate the foam with said aq. soln. An acetalization reaction is then carried out at 30W80°C for several hr to several tens of hr to form an acetalized modified PVA on the surface of the foam and within the voids thereof. The resulting foam is brought into contact with an aq. alkaline soln. having a pH of 9 or above.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-46981

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

②④公告 平成4年(1992)7月31日

C 08 J 9/40

C E S

7148-4F

発明の数 3 (全6頁)

⑥ 発明の名称 親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体およびその製法

②特 願 昭58-38474

⑤公 開 昭59-164344

②出 願 昭58(1983)3月8日

③昭59(1984)9月17日

⑦発 明 者 吉 田 巖 京都府京都市山科区大塚高岩12-52

⑦発 明 者 吉 田 典 生 京都府京都市山科区大塚高岩12-52

⑦発 明 者 川 島 保 夫 京都府乙訓郡大山崎町円明寺脇山1-234

⑦出 願 人 三 和 化 工 株 式 有 限 公 司 京都府久世郡久御山町下津屋下ノ浜代7番地

審 査 官 鴨 野 研 一

⑥参 考 文 献 特開 昭51-38351 (JP, A)

特開 昭55-144036 (JP, A)

特開 昭55-34257 (JP, A)

特公 昭52-32782 (JP, B 2)

## 1

## 2

## ⑦特許請求の範囲

1 架橋ポリオレフィン連続気泡体の表面および連続気泡内に変性ポリビニルアルコールのアセタール化物が付着および包含されてなることを特徴とする親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体。

2 変性ポリビニルアルコールが、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された高吸水能を有するポリビニルアルコールである特許請求の範囲第1項記載の連続気泡体。

3 架橋ポリオレフィン連続気泡体に、酸およびアルデヒドを加えた変性ポリビニルアルコール水溶液を含浸せしめ、ついで変性ポリビニルアルコールのアセタール化反応を行わしめて、該気泡体の表面および連続気泡内に変性ポリビニルアルコールのアセタール化物を付着および包含せしめることを特徴とする親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体の製法。

4 架橋ポリオレフィン連続気泡体に、酸およびアルデヒドを加えた変性ポリビニルアルコール水溶液を含浸せしめ、ついで変性ポリビニルアルコールのアセタール化反応を行わしめて、該気泡体の表面および連続気泡内に変性ポリビニルアルコールのアセタール化物を付着および包含せしめ、さらにアセタール化反応後の気泡体をアルカリ水溶液と接触処理することを特徴とする親水化架橋

ポリオレフィン連続気泡体の製法。

## 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体およびその製法に関する。さらに詳しくは、架橋ポリオレフィン連続気泡体の表面および連続気泡内に水不溶化した変性ポリビニルアルコールのアセタール化物が付着および包含されてなることを特徴とする親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体およびその製法である。

## 【従来の技術】

従来から、親水性素材としてはセルロース、セルロース誘導体、ゼラチンなどが、ろ過材、化粧品用パフ、陶芸用保水材などとして実用化されている。あるいは、主としてフツ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどの疎水性合成樹脂粉末に親水性物質を添加混合して、焼結して得られる多孔性焼結体、すなわち親水化処理した高分子多孔性焼結体が膜ろ過、透析、電池用セパレーターなどの膜材として一般に使用されている。

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、セルロース、セルロース誘導体、ゼラチンなどを用いた親水性素材は、肌ざわりは比較的に良好ではあるが、耐候性、耐化学薬

品性および機械的強度が不十分である。また、親水化処理した高分子多孔性焼結体は、耐候性、耐化学薬品性、機械的強度などは十分であるが、いづれも硬く湿潤時や含水時に人肌的な弾性風合いに乏しい。従つて、その用途は限られ、家庭用吸水材などとしては使用できない。また、気孔率が小さいので保水量に劣り、園芸用保水材などの材料としては使用しえないという欠点がある。

従つて、本発明の目的は、叙上の欠点を完全に排除し、優れた親水性、吸水性並びに保水性を保持し、しかも湿潤時や含水時に人肌的な肌触り性を有し、かつ耐候性、耐化学薬品性及び機械的強度が十分である親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体およびその製法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明による親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体は、架橋ポリオレフィン連続気泡体の表面および連続気泡内に変性ポリビニルアルコールのアセー化物が付着および包含されてなることを特徴とする。

本発明において、変性ポリビニルアルコールは、例えば、不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性された高吸水能を有するポリビニルアルコールである。

本願発明の親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体の製法は、

- (1) ポリオレフィン連続気泡体に、酸およびアルデヒドを加えた変性ポリビニルアルコール水溶液を含浸せしめ、ついで変性ポリビニルアルコールのアセー化反応を行わしめて、該気泡体の表面および連続気泡内に変性ポリビニルアルコールのアセー化物を付着および包含せしめることを特徴とする親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体の製法。
- (2) 架橋ポリオレフィン連続気泡体に、酸およびアルデヒドを加えた変性ポリビニルアルコール水溶液を含浸せしめ、ついで変性ポリビニルアルコールのアセー化反応を行わしめて、該気泡体の表面および連続気泡内に変性ポリビニルアルコールのアセー化物を付着および包含せしめ、さらにアセー化反応後の気泡体をアルカリ水溶液と接触処理することを特徴とする親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体の製法。

である。

本発明において、親水化処理に用いる連続気泡体の基材としては、例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ-1, 2-ブタジエン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレンと含有量45重量%までのメチルー、エチルー、プロピルー、ブチルーの各アクリレートもしくはメタクリレートとの共重合体、またはこれらをそれぞれ塩素化したもの(塩素含有率60%まで)、あるいはこれらの2種以上の混合物またはこれらのアタクチックもしくはアイソタクチック構造を有するポリプロピレンとの混合物などを用いることができる。

本発明において、好ましくは、均一な気泡構造を有し、かつ発泡倍率5~70%、連続気泡率70%(ASTM D 1940-62Tに準じて測定した値、以下同様)以上を有する架橋ポリオレフィン連続気泡体が採用される。肌触り性や耐候性、耐化学薬品性、機械的強度などの点から特に好ましいものとしては、例えば三和化工株式会社製の架橋ポリオレフィン系連続気泡体(例えば特公昭62-19294号公報、特公平1-44499号公報等参照)であるオブセルLC-300#1s、オブセルLC-300#1、オブセルLC-300#2、オブセルLC-300#3などである。

本発明において、架橋ポリオレフィン連続気泡体の表面及び連続気泡内に付着及び包含される変性ポリビニルアルコールのアセー化物の量としては、特に限定するものではない。アセー化物が表面全面に付着し、かつ連続気泡内に充満していてもよく、あるいは表面及び連続気泡内に適度にかつミクロ的に付着していても良い。これにより本発明の目的は達成されうる。本発明による親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体は、付着及び包含される前記アセー化物の量にもよるが、一般的に乾燥時には、用いる気泡体より硬く弾性に乏しい物である。一方、湿潤時や含水時には人肌的な弾性風合いを示し、その肌触り性はきわめて優れたものである。

本発明の製法において、連続気泡体の親水化処理方法としては、まず用いる連続気泡体をアセー化液に浸漬し、この連続気泡体を押圧して連続気泡内の空気を除去する。ついで、この押圧した連続気泡体を弛緩して、アセー化液を連続

気泡内に侵入せしめるといふ、連続気泡体がアセタール化液中に浸漬された状態での該連続気泡体の押圧-弛緩を繰り返す。又は、密閉系において、減圧脱気により連続気泡内の空気を脱気したのち（あるいは脱気しつつ）、アセタール化液を密閉系に注入して連続気泡内にアセタール化液を侵入せしめる。あるいは、減圧により連続気泡内の空気を脱気した後、アセタール化液（加圧しても良い）中に連続気泡体を浸漬する。又は、連続気泡体をアセタール化液中に浸漬して超音波を作用させるなどの含浸方法を採用して、連続気泡体にアセタール化液が含浸される。

この場合、アセタール化液は粘稠製を有するので、反撥弾性（復元性）の小さい連続気泡体では、アセタール化液が速やかにかつ均一に連続気泡内に侵入しない。又、アセタール化液により連続気泡膜が接着されて、連続気泡体が極度に収縮する。あるいは、局部的に収縮したり変形したりすることがある。従つて、用いるアセタール化液の粘度を適宜選定して、可能な限り連続気泡体の原型を保持するようにアセタール化液を含浸させねばならない。アセタール化液の含浸処理せる連続気泡体が極度に収縮したり、あるいは局部的に収縮したり、又は変形している場合には、後述するアセタール化反応処理、水洗処理あるいはアルカリ性水溶液処理においても、そのまま収縮や変形が保持される。その結果、得られる親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体の寸法減少、歩留まり低下をきたし、コスト的に損失となり、又、品質上不均一となり、良好な親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体は得られない。

次いで、アセタール化液の含浸処理せる連続気泡体は、アセタール化反応に施され、水不溶性の変性ポリビニルアルコールのアセタール化物が連続気泡体の表面および連続気泡内に形成されるが、このアセタール化反応としては、例えば反応温度30~80℃で数時間ないし数十時間が採用される。

本発明の製法に用いる変性ポリビニルアルコールとしては、不飽和カルボン酸（例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など）又はその誘導体（これらの部分または完全アルキルエステル、塩無水物、ニトリル、アミドなど）と酢酸ビニルとの共

重合ポリマーのケン化物（ケン化度：50モル%以上、好ましくは80モル%以上）などがあげられる。これらを具体的に列挙すれば、例えば日本合成化学工業株式会社の製変性ポリビニルアルコールであるゴーセナールT-330、ゴーセナールT-330H、ゴーセナールT-350などである。

そうして、前記変性ポリビニルアルコールを用いてアセタール化液を調製する。

アセタール化液中の変性ポリビニルアルコール成分の濃度は、親水化処理を施す連続気泡体の反撥弾性度合い（すなわち連続気泡体の腰の強さ、復元性）、得られる親水化連続気泡体の所望する反撥弾性度合い、親水化度合いなどにより適宜選定される。具体的には、通常0.3~7%（重量%、以下同様）程度の範囲から選ぶのが、連続気泡への侵入のし易さ、あるいは連続気泡体の収縮や変形を避ける点から、特に好ましい。

酸としては塩酸、リン酸、硝酸、有機スルホン酸等があげられ、その使用量はアルデヒドに対して50~200モル%程度とするのが適当である。

またアルデヒドとしてはホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、ヘキサメチレンテトラミンなどを用いるが、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド発生物質との併用方式あるいは併用でない方式でアセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキザールなどを用いることもできる。アルデヒドの使用量はポリビニルアルコール系ポリマー100部に対し20~140部程度とするのが適当である。

そうして、アセタール化反応処理せる連続気泡体は、単に水洗するだけで製品（すなわち親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体）としても良いが、このアセタール化反応処理せる連続気泡体またはその水洗物をさらにアルカリ性水溶液と接触処理することにより、肌触り性、吸水性能などが格段に向上する傾向がみられる。アルカリとしては苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ソーダ、水酸化カルシウムなどを用いられ、アルカリ性水溶液のpHは通常9以上、好ましくは10以上が採用される。このアルカリ処理後は水洗し、脱水乾燥すれば製品となる。

そうして、得られる親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体は、所望の厚さ及び長さを有するシート、板物、ブロックあるいは形状にスライス、裁

断され、親水性材料に供される。

#### 【実施例】

次に実施例をあげて本発明の親水化架橋ポリオレフィン連続気泡体及びその製法を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

まず、変性ポリビニルアルコール10%水溶液（変性ポリビニルアルコール：日本合成化学工業<sup>株</sup>製、商品名：ゴーセナールT-350）50部に、35%ホルマリン水溶液12部、20%硫酸水溶液15部及び水500部をそれぞれ添加してアセタール化液を調製した。

このアセタール化液中に架橋ポリエチレン系連続気泡体、（商品名：オブセルLC-300# 1、基材：エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル含有量：約15%、発泡倍率：約32、平均気泡径：約0.3mm、連続気泡率：約100%）（100x150x40mm）を浸漬し、この連続気泡体を押圧して連続気泡内の空気を除去し、ついで押圧せる連続気泡体を弛緩するという、連続気泡体の押圧-弛緩を1分間に10回繰り返して、アセタール化液を連続気泡内に均一に含浸した。

次いで、このアセタール化液を含浸せる連続気泡体をポリエチレン製袋中に入れ、高温乾燥機中で温度50℃で15時間静置してアセタール化反応を行った。このアセタール化反応処理せる連続気泡体をポリエチレン製袋から取り出し、中性になるまでよく水洗したのち乾燥して、親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、乾燥時には用いた連続気泡体に比べて僅かに硬いものではあるが、湿潤時や含水時には人肌の弾性風合いを有し、肌触り性が良く、しかも優れた親水性、吸水性及び保水性を有するものであった。

#### 実施例 2

実施例1で得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を約2%苛性ソーダ水溶液中に浸漬し、絞りと吸水を数回繰り返して、次いで水中でよく洗浄した後乾燥して、親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、乾燥時にはアルカリ処理前のものに比べて柔

らかく、又湿潤時や含水時には肌触り性が良く、しかも親水性、吸水性及び保水性が更に向上されたものであった。

#### 実施例 3

変性ポリビニルアルコール10%水溶液（変性ポリビニルアルコール：日本合成化学工業<sup>株</sup>製、商品名：ゴーセナールT-330）を用いた他は、実施例1と同様にしてアセタール化液を調製し、かつ親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、乾燥時には僅かに硬さをおびたものではあるが、湿潤時や含水時には人肌の弾性風合いを有し、肌触り性が良く、しかも優れた親水性、吸水性及び保水性を有するものであった。

#### 実施例 4

実施例3で得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を実施例2と同様にしてアルカリ接触処理を行い、親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化連続気泡体は、乾燥時にはアルカリ接触処理前のものに比べて柔らかく、又湿潤時や含水時には肌触り性が特に良く、しかも親水性、吸水性及び保水性に著しく優れたものであった。

#### 実施例 5

変性ポリビニルアルコール10%水溶液（変性ポリビニルアルコール：ゴーセナールT-330（前出））200部、35%ホルマリン水溶液60部、40%硫酸水溶液40部及び水300部を攪拌機を用いて均一に混合し、アセタール化液約800部を調製した。

次いで、このアセタール化液を、密閉系減圧化で連続気泡体（オブセルLC-300# 1（前出））（250x170x10mm）シートに含浸せしめ、温度50℃で24時間静置してアセタール化反応を行った。このアセタール化反応処理せる連続気泡体を良く洗浄した後乾燥して、親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、乾燥時には僅かに硬さをおびたものではあるが、湿潤時や含水時には人肌の弾性風合いを有し、肌触り性が良く、しかも優れた親水性、吸水性及び保水性を有するものであった。

#### 実施例 6

実施例5で得られた親水化架橋ポリエチレン系

連続気泡体を実施例 2 と同様にしてアルカリ接触処理を行い親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、乾燥時にはアルカリ接触処理前のものに比べて柔らかく、又湿潤時や含水時には肌触り性が特に良く、しかも親水性、吸水性及び保水性に著しく優れたものであつた。

#### 実施例 7

変性ポリビニルアルコールとしてゴーセナール T-350(前出)を用いた他は、実施例 5 と同様にして親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、乾燥時には僅かに硬さをおびたものではあるが、湿潤時や含水時には人肌の弾性風合いを有し、肌触り性が良く、しかも優れた親水性、吸水性及び保水性を有するものであつた。

#### 実施例 8

実施例 7 で得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を実施例 2 と同様にしてアルカリ接触処理を行い、親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、乾燥時にはアルカリ接触処理時のものに比べて柔らかく、又湿潤時や含水時には肌触り性が特に良く、しかも親水性、吸水性及び保水性に著しく優れたものであつた。

#### 実施例 9

架橋ポリエチレン系連続気泡体としてオブセル LC-300# 2(三和化工株式会社製、基材：酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル含有量 15%、発泡倍率：約 35、平均気泡径：約 0.5mm、連続気泡率：約 100%)を用いた他は、実施例 5 と同様にして親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、湿潤時や含水時には肌触り性が良く、しかも優れた親水性、吸水性及び保水性を有するものであつた。

#### 実施例 10

実施例 9 で得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を実施例 2 と同様にしてアルカリ接触処理を行い、親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

#### 実施例 11

架橋ポリエチレン系連続気泡体としてオブセル LC-300# 3(三和化工株式会社製、基材：エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル含有量：約 25%、発泡倍率：約 33、平均気泡径：約 0.3mm、連続気泡率：約 100%)を用いた他は、実施例 5 と同様にして親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、湿潤時や含水時には肌触り性が特に良く、しかも優れた親水性、吸水性及び保水性を有するものであつた。

#### 実施例 12

ポリビニルアルコール：ゴーセノール T-330(前出) 50部、35%ホルマリン水溶液 15部、30%硫酸水溶液 20部及び水 700部を攪拌機を用いて均一に混合し、アセタール化液を調製した。

次いで、このアセタール化液を用いた他は、実施例 5 と同様にして親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、湿潤時や含水時には肌触り性が良く、しかも優れた親水性、吸水性を有するものであつた。

#### 実施例 13

変性ポリビニルアルコール 10%水溶液(変性ポリビニルアルコール：ゴーセナール T-330(前出)) 100部、35%ホルマリン水溶液 30部、30%硫酸水溶液 40部及び水 630部を攪拌機を用いて均一に混合し、アセタール化液を調製した。

次いで、このアセタール化液を用いた他は、実施例 5 と同様にして親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、湿潤時や含水時には肌触り性が良く、しかも優れた親水性、吸水性及び保水性を有するものであつた。

#### 実施例 14

変性ポリビニルアルコール 10%水溶液(変性ポリビニルアルコール：ゴーセナール T-330(前出)) 300部、35%ホルマリン水溶液 90部、30%硫酸水溶液 40部及び水 370部を攪拌機を用いて均一に混合し、アセタール化液を調製した。

次いで、このアセタール化液を用いた他は、実施例 5 と同様にして親水化架橋ポリエチレン系連

11

統気泡体を得た。

得られた親水化架橋ポリエチレン系連続気泡体は、湿润時や含水時には肌触り性が良く、しかも優れた親水性、吸水性及び保水性を有するものであった。

【発明の効果】

以上述べた如く、本発明による親水化架橋ポリ

12

オレフィン連続気泡体は、優れた親水性及び吸水性と共に湿润時や含水時に人肌のな弾性風合を有し、肌触り性が良く、しかも耐候性、耐化学薬品性、機械的強度を有しており、家庭用、産業用、  
5 内装用、身回品、農水産業一園芸用などの吸水材あるいは保水材などの材料として好適に用いられ、工業上きわめて有用である。